



特許公報 (4)

正

147...

昭和49年7月8日

特許庁長官 聲

1. 発明の名称
安定性を改良した無機有機グラフト重合複合体
2. 発明者
住 所 東京都武藏野市吉祥寺東町3-17-3
氏 名 村山 新一

3. 特許出願人
住 所 東京都生田区外幸町1丁目2番2号
名 称(214) 住友林業株式会社
代表取締役 二木 松 幸 信

4. 添付書類の目録
(1) 願 請書 原本 1通
(2) 明細書 1通
(3) 49.7.8

⑯ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 51-17929

⑬公開日 昭51(1976)2.13

②特願昭 49-77342

②出願日 昭49(1974)7.8

審査請求 未請求 (全6頁)

序内整理番号 7042-45
7202-48 6692-48
7042-45
7042-45

⑫日本分類

⑫日本分類	⑬Int.Cl ²
25(1)A23	C08K 3/00
26(1)B0	C08L 33/12
26(1)A5	C08L 25/06
26(1)A103	C08F 6/06//
25(1)A210.1	C08F 2/44
	C08K 9/04

成物を、アルカリ中和および/または水洗浄し由
を5~8に調整することにより無機有機の化学安
定性を改良したものに関する。その目的とする
ことは無機有機複合体を加工する際および/また
は製品化した後のグラフト重合体の亜硫酸水素イ
オン供与剤そのもの自身および/または亜硫酸水
素イオン供与剤に由来する副生成物による分解劣
化を防止し、化学安定性の優れた無機有機複合体
製品を開発することにある。

無機物の粉末粒子をエラストマーあるいはプラスチックの媒体、例えば天然ゴム、合成ゴム、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂あるいはこれ等に類似の材料と物理的に混合した後成型したいわゆる複合材料は、ペインダーとしての媒体量が少ないと成型困難ないしは成型不能あるいは成型品の脆弱化ないしは粉末粒子の脱落などが起き易い。

一般に無機粉末をペインダーで固め成型する際、無機粉末とペインダーとを物理的に混合するよりも、無機粉末にペインダーを化学的に結合せしめ方方がよりペインダー力が優れた成型品が得られ

明細書

1. 発明の名称

安定性を改良した無機有機グラフト重合複合体

2. 特許請求の範囲

ラジカル重合またはラジカル共重合しうるビニル系モノマーと無機物とを亜硫酸水素イオンの存在下に接触せしめて、該無機物の表面を該ビニル系モノマーのグラフト重合体にて被覆した後、アルカリ中和および/または水洗浄し由を5~8に調整することにより該グラフト重合体の分解劣化を防止したことを特徴とする安定性を改良した無機有機グラフト重合複合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は亜硫酸水素イオンの存在下にビニル系モノマーをグラフト重合せしめた無機有機複合体の化学安定性を改良したものに関する。更に詳しくは亜硫酸水素イオン供与剤そのものの自身および/または亜硫酸水素イオン供与剤に由来する副生

ることはよく知られたことである。そこで無機物の粉末粒子にビニル系モノマーをグラフト重合せしめたところ、ビニル系ポリマーの結合量が少量でもバインダーガが優れ、よって優れた機械的強度を有する複合材料の成型品が得られることがわかつた。即ち、ビニル系モノマーと無機物とを亜硫酸水素イオンの存在下に接触せしめて、該無機物の表面を該ビニル系モノマーのグラフト重合体にて被覆せじめたところ、無機物とビニル系ポリマーとを単に物理的に混合しただけでは得られないような優れた機械的強度を有する無機有機複合体が得られた。

ところがこの様にして得られた無機有機グラフト重合複合体は成型時の熱間加工の際あるいは長時間の保存に於て著しく劣化し、しばしば製品の成型・製作が不可能になった。

本発明者はこの劣化の原因につき種々検討したところ、グラフト重合体中にとのグラフト反応の声合開始剤ないしは重合開始助剤として使用した亜硫酸水素イオン供与剤そのものの自身および/または亜硫酸水素イオン供与剤に由来する副生成物、

ス、フュライト、弁柄、石膏、シリカゲル、食塩、金属粉、酸化ボロン等通常無機物と称されているものは全て含まれる。

また本発明におけるラジカル重合またはラジカル共重合しするビニル系モノマーとは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類、アクリルアマイド、メタクリルアマイドなどのアクリル酸アマイド類、グリジンアクリレート、グリジンメタクリレートなどのアクリル酸クリジン類、酢酸ビニル、メチルビニルケトン、アクロレイン、ステレン、エチルビニルエーテル、あるいはジェチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレートなどのジアクリレート、ジメタクリレート類、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリアクリレート、トリメタクリレート類などをいい、单独もしくは併用することも出来る。

特開昭51-17929②
例えは酸化によって生成した硫酸、ビニル系モノマーまたはビニル系ポリマーと反応して生成したスルホン酸誘導体あるいはこれ等が無機物と更に反応して生成した各種塩などが存在するためにグラフト重合体の分解劣化が起るらしいという結果を得、更にこの知見に基き種々検討を進めた結果、アルカリ中和および/または水洗浄することによりこの分解劣化の防止が可能であり、かつ必要ならばアルカリの添加によって生成した塩を水洗し除去することにより複合材料の諸特性が向上することを見い出した。本発明を完成するにいたった。

本発明はラジカル重合またはラジカル共重合しするビニル系モノマーと無機物とを亜硫酸水素イオンの存在下に接触せしめて、無機物の表面を該ビニル系モノマーのグラフト重合体にて被覆した後、アルカリ中和および/または水洗浄することによりなる安定性の優れた無機有機グラフト重合複合体に関するものである。

本発明における無機物とは、土、泥、砂、鉱滓、セメント、クレム、ガオリン、ホワイトカーボン、カーボンブラック、グラファイト、マイカ、ガラ

また本発明における亜硫酸水素イオンを供与するものとしては、亜硫酸ガス、亜硫酸水、亜硫酸水素塩水溶液、亜硫酸塩と酸との混合物などがある。

また本発明におけるアルカリとしては、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどのカリウム化合物、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどのカルシウム化合物、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなどのマグネシウム化合物あるいはアンモニアガス、水酸化アンモニウムなどのアンモニア類などアルカリとして通常使用されているものは全く使用されるが、好ましくは中和塩が水溶性に富み、水洗によりグラフト重合体より簡単に除去できるもの。例えはカリウム塩、ナトリウム塩などを生成するものがよい。

また本発明においてビニル系モノマーがメタノールやベンゼンなどの有機溶剤を含んでいてもよく、また反応を促進するためにポリエチレングリコールラウリルエーテルやドデシルベニソンスルファジンソーダなどの界面活性剤を添加してもよ

く、また重合開始を促進するためにレドックス重合系促進触媒であるクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属化合物を添加したり、あるいは通常のラジカル重合系開始剤である過硫酸カリ、過酸化ベンゾイル、2-2'-アソビスイソブチロニトリルなどを添加してもよい。

本発明の方法によって無機有機グラフト重合複合体をうるに際し用いられる化学反応装置は、通常使用されている一般的な装置で十分である。例えば搅拌機、温度計、冷却管付の加熱可能なバッテ式反応釜に水または水を含む有機溶剤ないしは水酸基を有する親水性有機溶剤を入れ、これに無機物を投入しよく攪拌して分散浮遊させながら所定温度まで加熱昇温後、ビニル系モノマーおよび亜硫酸水素イオン供与剤を添加し、所定時間攪拌し反応する。また例えばガス吹入口付の加熱可能な塔状式反応釜に予め水で満たせしめた無機物を充填し、これに亜硫酸ガスとビニル系モノマーガスを吹込んで反応することも出来るし、その他一般的に使用されている化学反応装置は全て使用可能である。

60℃以上の温水にて水洗する方が水洗効果は大きい。

本発明の方法により安定性の改良された無機有機グラフト重合複合体は、水洗後の長時間にわたる加熱乾燥あるいは乾燥後のロールや押出機、プレスなどによる加工成型工程の苛酷な加熱加圧下の取扱いにも全く劣化を起すことなく安定であり、多くの有用な複合体製品となる。

無機有機グラフト重合複合体は、そのもの自身单独でも使用できるが、エラストマーあるいはプラスチックの媒体、例えば天然ゴム、ステレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブナゴム、エチレンプロピレンゴムなどの合成ゴム、ポリオレフィン、ビニル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エボキシ樹脂、アミン系樹脂などの熱硬化性樹脂等をマトリックスとする複合体の基材として使用しても良いし、また可塑剤、安定剤、滑剤、触型剤、顔料、着色剤、硬化剤その他各種充填剤、各種添加剤を適宜使用してもよい。

特開昭51-17929(3)

また本発明の方法において、ビニル系モノマーの無機物100重量部に対する仕込量は、0.01～3.0.0重量部であることが好ましいが特にこれには限定されない。また亜硫酸水素イオン供与剤の無機物100重量部に対する仕込量は、80換算で0.01～3.0.0重量部であることが好ましいが、特にこれには限定されない。また反応温度は通常20～70℃で、反応時間は通常0.5～5.0時間で行なわれるがいずれもこれには限定されない。

また本発明の方法において安定性の優れた無機有機グラフト重合複合体をうるために反応終了後中和する。中和前の反応系のpHが例えば2以下の強酸性を呈している場合、アルカリ中和によりpHを5～8に中性化する。この場合多量のアルカリを用いすぎて無機物を水酸化物にしてしまう恐れがあるときは、先ずアルカリにてpH3～4まで中和したあと多量の水にて水洗し中性化する方が好ましい。また中和前の反応系のpHが例えば5に近い弱酸性の場合、水洗液のみによりpHを5～8に中性化しても良い。これらの水洗液は出来りれば

以下実施例について説明する。

実施例1.

搅拌機、温度計、冷却管付の5.84ソロフラスコに、イオン交換水3,000gを入れてよく攪拌しながらこれにマグガン亜鉛フェライト400gを添加し分散浮遊させ、そのまま50℃まで加熱昇温後更にこれにメタクリル酸メチルモノマー30gと2.5規定の亜硫酸水40gを添加しこのまま3時間攪拌し反応した。反応終了後ろ過し、残渣を2分割し、一方は無中和サンプルとした。他方は再び2,000gの水に投入しこの系のpHを測定すると1.8であったので、0.2規定の苛性ソーダ水溶液でpH3.6に中和し脱水したあと更に60～65℃の温水2,000gで4回水洗した。水洗後のpHは6.2でこれを中和サンプルとした。

フェライトに対するビニル系重合体の結合量は5.2%であった。

中和サンプル、無中和サンプルともそれぞれ2分割し、一方は凍結乾燥し、他方は120℃で5時間加熱乾燥した後漫塩酸にてフェライトを溶解

特開昭51-17929(4)

実施例2

し、ベンゼンにてビニル系重合体を抽出し、GPCによりそれぞれの分子量を測定したところ第1表の様になり、凍結乾燥品の分子量は中和品も無中の様になり、加熱乾燥品の分子量は中和品もあまり差はないが、加熱乾燥品の分子量は前者が大きく高分子化するに対し後者は小さく分解し、中和しなければビニル系重合体の劣化が著しく大きいことがわかった。また加熱乾燥品のサンプルをそれぞれポリ塩化ビニルに9.0%混合し、18.0℃で押出成型したものの引張強度を測定したところ、第1表の様になり、中和により著しく安定性の優れる材料がえられることがわかった。

第1表

乾燥	中和	数平均分子量 Mn	重平均分子量 Mw	分子量分布 Mw/Mn	引張強度 (kg/cm²)
凍結	あり	39,400	375,000	9.52	7.6
凍結	なし	36,100	361,900	9.50	7.6
加熱	あり	90,200	462,100	5.12	6.13
加熱	なし	83,000	106,300	1.201	1.21

搅拌機、温度計、冷却管付の5.84プロフラスコにイオウ交換水2,000gを入れ激しく搅拌しながら、これに結晶異方性に富むパリュウムフェライト400gを添加し分散浮遊させ、そのまま40℃まで加熱昇温後更にこれにアクリル酸チルモノマー36gを添加した。これに亜硫酸ガスを1分間0.935Lの割合で1時間吹込み更にこのまま7時間搅拌し反応した。反応終了後ろ過し、残渣を2分割し、一方を無中和サンプルとした。他方は再び2,000gの水に投入しこの系のpHを測定したところ1.9であったので、0.2規定の苛性ソーダ水溶液でpH3.5に中和し脱水したあと更に60~85℃の温水2,000gで4回水洗した。水洗後のpHは6.5でこれを中和サンプルとした。

フェライトに対するビニル系重合体の結合量は7.6%であった。

中和サンプル、無中和サンプルとも45℃で1.2時間乾燥後1.0/1.2の回転比をもつ80℃/100℃にそれぞれ加温された異速二本ロールにかけたところ、無中和サンプルは第1回目のロールではロ

ール表面にまきつきそうであったが、2回目にはバラバラになり、3回目では完全に脱落しシート状にすることが出来なかった。中和サンプルは上記サンプルとは全く逆にコール回数が多くなる程滑らかな柔軟性のあるシートとなつた。ロールの圧延効果によるシート中の結晶異方性フェライトの配向度の向上に伴う磁気特性の変化を弾動検流計法により測定したところ第2表の様になり、コール回数が上る程磁気特性も向上し優れた異方性磁石材料となることがわかった。

特に磁気特性のうち最も重要なファクターである最大エネルギー値($(BH)_{max}$)が著しく向上することが注目され、ちなみにフェライト系複合磁石のそれが通常0.5~0.7であることと考えあわせると驚異的な向上である。

第2表

ホール回数	磁気特性			
	B _r (G)	BHC (Oe)	(BH) _{max} (MGoe)	
中和品	15	2,320	2,060	1.08
	20	2,330	2,120	1.24
	25	2,400	2,180	1.43
無中和品	3			角端し測定不能

実施例3

搅拌機、温度計、冷却管付の10.84プロフラスコに0.25規定の亜硫酸水10gを入れ激しく搅拌しながら長さ3mmの低弾性炭素繊維100gを添加し分散浮遊させそのまま50℃にまで加熱昇温後、メタクリル酸メチルモノマー10gを添加し4時間搅拌し反応した。反応終了後ろ過し、残渣を2分割し、一方を無中和サンプルとした。他方は再び10gの水に投入しこの系のpHを測定すると2.0であったので0.2規定の苛性ソーダ水溶液でpH7.0に中和し、脱水したあと更に沸騰水10gで4回水洗した。水洗後のpHは6.8でこれ

を中和サンプルとした。

炭素繊維に対するビニル系重合体の結合量は7.9%（総収量1,086.6g）であった。

中和サンプル、無中和サンプルとも45℃で12時間乾燥後それぞれ20重層部をポリアセタール樹脂80重層部にヘンシェルミキサーでよく混合し、180℃のエクストルーダーにてペレット化し、190℃の射出成形機で成形しようとしたところ中和品は優れた成形性を示し第3表の様な著しく優れた諸性能を示したが、無中和品は加熱によりポリアセタール樹脂を分解し、強烈なアルムアルデヒド臭氣を発散、成形不能であった。グラフト化炭素繊維の中和品を使用した成形品の優秀さを無処理の炭素繊維を用いた場合と比較してみると、衝撃強度、曲げ強度、引張強度がいずれも優れ、この内でも耐衝撃性は著しく優れ、また炭素繊維を用いない場合と比較してみると、耐摩耗性は著しく優れており機械部品材料としての厳しい要故特性を充分に満足するものであった。

4,000gで4回水洗した。水洗後のpHは6.3でこれを中和サンプルとした。

石膏に対するビニル系重合体の結合量は9.0%であった。

中和サンプル、無中和サンプルとも90℃で5時間乾燥後110℃に加温された圧縮成形機で成形した。又成形品の1部は流水中に6時間浸漬し耐水試験したところ第4表の様になり、いずれも中和サンプルの方が良好な結果を示した。

第4表

		曲げ強さ (kg/cm)	圧縮強さ (kg/cm)
中和品	常態	43	198
	浸水処理	32	120
無中和品	常態	28	112
	浸水処理	7	67

実施例5.

搅拌機、温度計、冷却管付の5.84シロフラスコにイオン交換水2,000gを入れ激しく搅拌し

特開昭51-17929(5)

第3表

	計測値		機械的強度		
	厚さ(μ)	厚さ(μ)	引張強さ (kg/cm)	曲げ強さ (kg/cm)	圧縮強さ (kg/cm)
グラフト化炭素繊維入 中和品	0.32	0.03	24.4	15.4	9.6
無中和品					
無処理の炭素繊維入 …ポリアセタール樹脂	0.32	0.03	9.8	11.0	9.5
炭素繊維入 …100%ポリアセタール樹脂	0.62	0.04	48.1	6.7	5.1

実施例4.

搅拌機、温度計、冷却管付の5.84シロフラスコにイオン交換水4,000gを入れ激しく搅拌しながらこれに半水石膏400gを添加し分散浮遊させ、そのまま40℃まで加熱昇温後更にこれにメタクリル酸メチルモノマー80gと2.0規定の亜硫酸水60gを添加し、このまま2時間搅拌し反応した。反応終了後ろ過し、残渣を2分割し、一方を無中和サンプルとした。他方は再び4,000gの水に投入しこの系のpHを測定すると2.2であったので、0.2規定の苛性ソーダ水溶液でpH5.2に中和し、脱水したあと更に6.0～6.5℃の温水2,000gで4回水洗した。水洗後のpHは6.5でこれを中和サンプルとした。

ながらこれにホワイトカーボン400gを添加し分散浮遊させ、そのまま50℃まで加熱昇温後更にこれにステレンモノマー20gと2.0規定の亜硫酸水50gを添加し、このまま1時間搅拌し反応した。反応終了後ろ過し、残渣を2分割し、一方を無中和サンプルとした。他方は再び2,000gの水に投入しこの系のpHを測定すると2.4であったので、0.2規定の苛性ソーダ水溶液でpH5.2に中和し、脱水したあと更に6.0～6.5℃の温水2,000gで4回水洗した。水洗後のpHは6.5でこれを中和サンプルとした。

ホワイトカーボンに対するビニル系重合体の結合量は3.6%であった。

中和サンプル、無中和サンプルとも135℃で1時間乾燥後第5表に示した配合のゴム系接着剤に添加したところ、2ヶ月経過すると中和サンプルは何等異常は起らなかったが無中和サンプルは変色し接着力も低下した。

特開昭51-17929(6)

第5表

	中和品	無中和品
タコラブレンジゴム	100 phr	100 phr
アルキルフェノール樹脂	45	45
老化防止剤	2	2
接着剤 マジックテープ	8	8
溶剤 酢酸	5	5
配合 トルエン	500	500
ホワイトカーボン	40	40
外観	当初 淡黄色 2ヶ月後 淡黄色	淡黄色 紫色珠褐色
剪断接着力 (kg/cm ²)	当初 6.50 2ヶ月後 7.21	6.43 5.04

特許出願人 住友ベークライト株式会社

5. 前記以外の発明者又は特許出願人

(1) 発明者

住所 横浜市戸塚区平戸町149号

氏名 都申明

住所

氏名

(2) 特許出願人

住所

手 続 補 正 書

昭和49年9月3日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第77342号

2. 発明の名称

安定性を改良した無機有機グラフト重合複合体。

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名称(214) 住友ベークライト株式会社

代表取締役 水谷孝一

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

5. 補正の内容

1. 第2頁第2行目

「無機有機」を「無機有機複合体」に補正する。

2. 第10頁第5行目

「マンガン亜鉛フェライト」を「マンガジン
クフェライト」に補正する。

3. 第14頁第2表磁気特性の項

「BHC」を「He」に補正する。

4. 第15頁最終行

「要故特性」を「要求特性」に補正する。

5. 第19頁第5表

「亜鉛」を「亜鉛華」に補正する。

「ホワイトカーボン」を「ホワイトカーボン(処理品)」に補正する。

「剪断接着力」を「剪断接着力
(kg/cm²)」を「^横/^横」に補正する。
(kg) (kg)

以上

